

СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И
ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ.
ПОДСЕКЦИЯ 1. УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ.

523

Полученные результаты показывают, что при увеличении температуры и соотношения реагентов степень конверсии СО увеличивается. Так при соотношении реагентов $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ и температуре 280°C степень конверсии монооксида углерода составляет 34 %, в то время как при температуре $285^\circ\text{C} - 50\%$. Таким образом, увеличение температуры синтеза на 5°C привело к увеличению степени конверсии на 16%.

Но одновременно с ростом температуры увеличился и выход побочного продукта – CO_2 . Двуокись углерода в дальнейшем нигде не используется, поэтому этот газ является побочным продуктом. К тому же, необходимо затрачивать дополнительную энергию на отделение продуктовой смеси от CO_2 . Зависимость выхода CO_2 от температуры процесса изображена на рисунке 2.

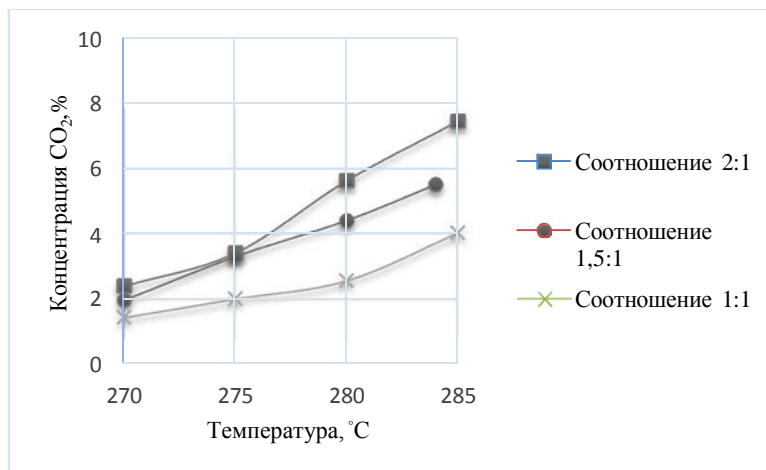


Рис.2 Зависимость выхода CO_2 от температуры синтеза

На исследуемом катализаторе выход побочного продукта – CO_2 при максимальной температуре и соотношении реагентов составил 7,45%, что является допустимым в данных условиях.

Таким образом, ультрадисперсные порошки железа, промотированные $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, проявляют достаточно высокую каталитическую активность в процессе Фишера-Тропша, однако для достижения высоких степеней конверсии СО необходимо увеличение температуры и соотношения реагентов. Жидкие продукты синтеза (при соотношении $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$ и температуре 285°C) содержат значительное количество ароматических и изопарафиновых углеводородов, данные группы углеводородов обладают высоким октановым числом, но в связи с достаточно высоким содержанием в продукте кислородсодержащих соединений и парафинов нормального строения не позволяет использовать полученную смесь непосредственно в качестве моторного топлива.

Литература

1. Современный катализ и химическая кинетика : пер. с англ. / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт . – Долгопрудный : Интеллект, 2010 . – 504 с.
2. Яворовский Н.А., Пустовалов А.В. Выбор параметров электрического взрыва алюминиевых и железных проводников в атмосфере аргона // Известия вузов. Физика. – 2013 – Т. 56 – №. 7/2. – С. 164–169.
3. Popok E.V.,* Levashova A.I., Chekantsev N.V., Kirgina M.V., Rafegerst K.V. Ultradispersed Hydrocarbon Synthesis Catalyst from CO and H2 Based on Electroexplosion of Iron Powder // Procedia Chemistry 10 (2014)- С. 20 – 24.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СИНТЕЗЕ ИЗ СО И H2

К. А. Малых

Научный руководитель, доцент А. И. Левашова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

С каждым годом все больше растет интерес к альтернативным способам получения углеводородов разнообразного фракционного состава, в частности из синтез-газа. Синтез Фишера-Тропша позволяет не только получить смесь углеводородов, но, используя разные катализаторы и параметры (давление, температура, соотношение СО и H_2) системы, можно получать продукты заданного состава.

Чаще всего это наиболее дешевые катализаторы на основе железа, которые модифицируют, получая ультрадисперсные порошки (УДП). Использование ультрадисперсных катализаторов позволяет сократить количество стадий катализа, так как при их применении отсутствуют диффузионные стадии и распределение реагентов внутри объема катализатора, потому что синтез происходит на поверхности катализатора. Также ультрадисперсные катализаторы не нужно обрабатывать перед процессом, и они начинают работать уже при низких температурах (190°C вместо 250°C). Ультрадисперсные катализаторы имеют высокую удельную поверхность, многоуровневую организацию структуры и значительные запасы свободной энергии [1-4].

Поэтому целью данной работы являлось изучение фазового состава образцов УДП на основе железа. Исследования были проведены для трех образцов УДП, полученных в атмосферах азота (Fe (N)), диоксида ($\text{Fe (CO}_2\text{)}$) и оксида углерода (Fe (CO)) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N. В результате были получены изображения поверхности катализатора для каждого образца (рис.1-рис.3):

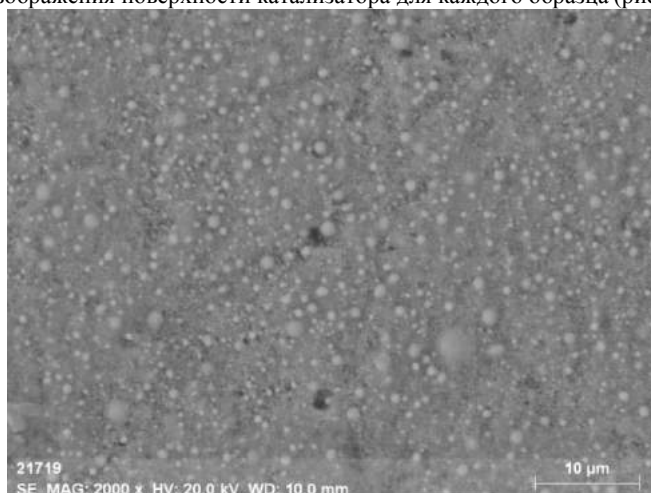


Рисунок 1– Поверхность образца Fe (CO)

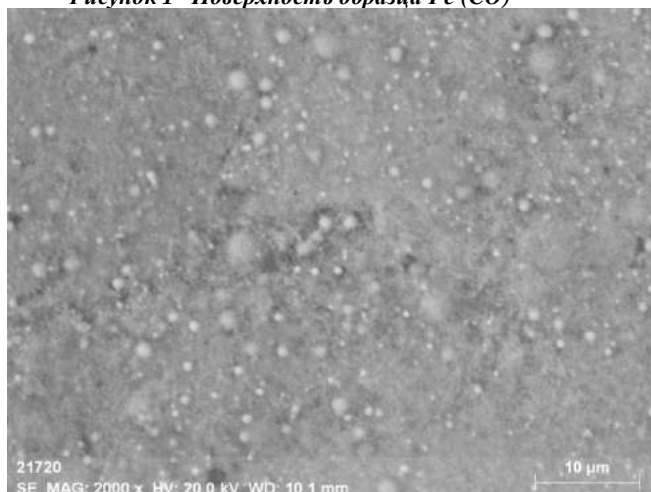


Рисунок 2– Поверхность образца Fe (CO₂)

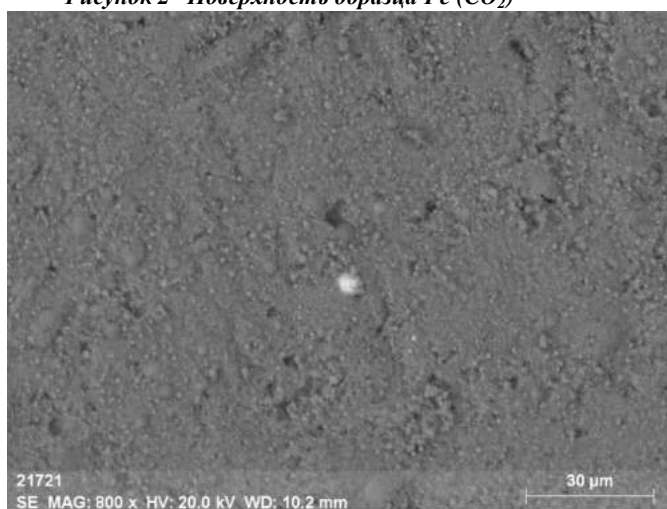


Рисунок 3– Поверхность образца Fe (N)

Можно отметить, наличие мелкозернистой структуры фаз активного железа (FeO , FeC , $\text{Fe-}\alpha$), равномерно распределенной на поверхности первого и второго образцов.

В таблице 1 приведены процентные содержания элементов в исследуемых образцах.

Таблица 1

Процентные содержания элементов в образцах

Процентное содержание элементов в образце	Образец		
	Fe (CO)	Fe (CO ₂)	Fe (N)
Железо (FeO, FeC, Fe-α)	93,5	87,0	89,2
Кислород	6,0	6,6	6,6
Марганец	0,5	0,4	0,3
Хлор	0,0	0,0	0,3
Алюминий	0,0	0,7	0,0
Хром	0,0	0,3	0,0
Стронций	0,0	0,0	0,6
Углерод	0,0	0,0	0,0

Все исследованные ультрадисперсные порошки (УДП), полученные в атмосфере азота, диоксида и оксида углерода, проявляют каталитическую активность. В синтезе Фишера-Тропша целесообразно использовать УДП, который получен в атмосфере оксида углерода, так как в нем присутствует активные фазы железа.

Литература

1. Yavorovsky N. A., Pustovalov A.V. Selection of parameters of electrical explosion of aluminum and iron wire in argon // Russian physics journal. 2013. vol. 115. iss. 2. pp. 1447–1452.
2. Левашова А.И., Дубинин В.И., Юрьев Е.М. Электровзрывные порошки как катализаторы синтеза углеводородов из H₂ и CO// Фундаментальные исследования №8 (3) 2013, с. 645-649.
3. Saleh A. Al-Sayari Catalytic conversion of syngas to olefins over Mn–Fe catalysts // Ceramics International. 2014. vol. 40. pp. 723–728.
4. Popok E.V., Levashova A.I. and oth. Ultradispersed hydrocarbon synthesis catalyst from CO and H₂ based on electroexplosion iron powder// ProcediaChemistry 10 (2014) pp. 20-24.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ЧИМ-ЛОПТЮГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Я. Ю. Мельников¹, Е. Ю. Коваленко²

Научный руководитель, старший научный сотрудник Е. Ю. Коваленко

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

²Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия

Значительные ресурсы горючих сланцев, разведанные запасы которых в России исчисляются десятками миллиардов тонн [1], стимулируют работы, направленные на рациональное их использование. Одним из перспективных способов переработки горючих сланцев считается сверхкритическая флюидная экстракция [4–7], которая позволяет получать жидкие продукты, по своему составу и свойствам близкие к нефтяному сырью.

Ранее [3] нами был проведен процесс термического растворения органического вещества горючего сланца Чим-Лоптюгского месторождения на лабораторной проточной установке [4] в среде бензола с последовательным отбором экстрактов в интервалах температур до 200, 200–300 и 300–400 °С. Было показано, что выход и состав жидких продуктов термического растворения образца горючего сланца (пиролизатов) зависят от температуры процесса охижения. С ростом температуры увеличивается выход пиролизатов, в их составе снижается содержание смолисто-асфальтеновых веществ. По данным ИК-спектроскопии, в структуре асфальтенов и смол снижается доля фрагментов, содержащих сульфоксидные группы. Асфальтены становятся менее, а смолы более окисленными.

Цель настоящей работы – изучение структурно-группового состава асфальтенов и смол полученных пиролизатов методом структурно-группового анализа [2]. Использование данного метода, в основе которого лежат результаты измерения молекулярных масс, данные элементного состава образцов и распределение протонов между различными фрагментами молекул асфальтенов и смол, установленное с помощью ЯМР ¹H-спектроскопии, позволяет рассчитать средние структурные характеристики молекул этих высокомолекулярных компонентов. Согласно данным, приведенным в таблице, средние молекулы асфальтенов всех пиролизатов крупнее средних молекул смол. Они содержат больше углеродных атомов (C=33,47–34,62), чем средние молекулы смол (C=22,78–24,39). С увеличением температуры отбора пиролизата габариты средних молекул высокомолекулярных компонентов практически не меняются. В то же время, изменяется ароматичность и насыщенность средних молекул. В последовательном ряду пиролизатов возрастает доля атомов углерода в ароматических фрагментах средних молекул высокомолекулярных соединений (f_a=31,34–38,60 и 24,70–44,46 % общего углерода для асфальтенов и смол, соответственно) и снижается доля атомов углерода в парафиновых